

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-8665

(P2002-8665A)

(43)公開日 平成14年1月11日 (2002.1.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
H 01 M 4/66		H 01 M 4/66	A 4 F 0 7 1
B 29 C 47/06		B 29 C 47/06	4 F 0 7 3
B 32 B 7/02	1 0 4	B 32 B 7/02	1 0 4 4 F 1 0 0
C 08 J 5/18	C E S	C 08 J 5/18	C E S 4 F 2 0 7
7/00	C E S	7/00	C E S 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-186136(P2000-186136)

(22)出願日 平成12年6月21日 (2000.6.21)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 坂本 純

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式
会社滋賀事業場内

(72)発明者 細島 研二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式
会社滋賀事業場内

(72)発明者 町田 哲也

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式
会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性樹脂シートおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】ピンホール等の存在しない、耐薬品性に優れた
品質良好な導電性樹脂シートを提供すること。

【解決手段】非導電層の少なくとも片表面に導電層を有
する導電性樹脂シートであって、その非導電層の体積固
有抵抗が $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、その電層の体積固有抵抗
が $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、水蒸気透過率が $50 \text{ g}/(\text{m}^2$
· day)未満である導電性樹脂シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非導電層の少なくとも片表面に導電層を有する導電性樹脂シートであって、該非導電層の体積固有抵抗が $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、該導電層の体積固有抵抗が $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、水蒸気透過率が $50 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 未満であることを特徴とする導電性樹脂シート。

【請求項2】 導電層がカーボンブラック、金属および金属酸化物のなかから選択された導電性粒子を10重量%以上含有することを特徴とする請求項1記載の導電性樹脂シート。

【請求項3】 導電層および/または非導電層を構成する樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンプロピレン共重合体およびポリスチレンのなかから選択された樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載の導電性樹脂シート。

【請求項4】 非導電性樹脂を溶融し口金から押出することで非導電性シートを製造する工程、および導電性樹脂を溶融し口金から溶融シートとして該非導電性シート上に押出し、ラミネーションする工程からなることを特徴とする導電性樹脂シートの製造方法。

【請求項5】 導電性樹脂を溶融し口金から押出することで導電性シートを製造する工程および非導電性樹脂を溶融し口金から溶融シートとして該導電性シート上に押出し、ラミネーションする工程からなることを特徴とする導電性樹脂シートの製造方法。

【請求項6】 導電層表面に火炎処理またはプラズマ処理することを特徴とする請求項4または5記載の導電性樹脂シートの製造方法。

【請求項7】 導電層表面を研磨ロールによって研磨することを特徴とする請求項4または5記載の導電性樹脂シートの製造方法。

【請求項8】 電池の電極材として用いることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の導電性樹脂シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐薬品性、耐ピンホール性および導電性に優れた導電性樹脂シートおよびその製造方法に関するものであり、詳しくは本発明は、1次電池または2次電池の電極材用途に好適な優れた品質を有する導電性樹脂シートおよびその導電性樹脂シートを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、樹脂からなる導電性シートは、金属繊維やカーボンブラックなどの導電体を高濃度に樹脂に配合し、スリットダイを用いた溶融押出しちゃは射出成形によって導電性樹脂シートが製造されている。また、カーボンブラックを高濃度に含有させる方法が、特開平8-244056号公報に示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の導電性樹脂シートでは、次のような欠点が存在した。すなわち、金属繊維を樹脂に含有させる方法では、シートを溶融押し出しによって安価に製造することができ難であり、射出成形などによらなければシートを得ることができなかつた。また、カーボンブラックを樹脂に含有させる方法では、カーボンブラックを高濃度に含有させなければ十分な導電性を得ることができず、この場合にはシートにピンホールが生成したり機械特性の低下を免れることができなかつた。さらに、これらの導電性樹脂シートの表面では、導電体が樹脂に包まれているために表面抵抗値が大きくならざるを得なかつた。

【0004】一方、金属箔は導電性シートとして優れた導電性を有しているが、金属は密度が樹脂に比較して大きく、金属箔を電池の電極材として用いた場合、電池の重量あたりの電気出力が小さくなっていた。

【0005】本発明の目的は、上記した従来技術の欠点を解消し、耐薬品性、耐ピンホール性および導電性に優れた導電性樹脂シートおよびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述した問題に鑑み銳意検討した結果、導電層と非導電層を積層した導電性樹脂シートによって前記問題が解決できることを見出し本発明をなすに至った。

【0007】すなわち、本発明の導電性樹脂シートは、非導電層の少なくとも片表面に導電層を有する導電性樹脂シートであり、該非導電層の体積固有抵抗が $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、該導電層の体積固有抵抗が $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、シートの水蒸気透過率が $50 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 未満であることを特徴とする導電性樹脂シートである。

【0008】また、本発明の導電性樹脂シートの製造方法は、非導電性樹脂を溶融し口金から押出することで非導電性シートを製造する工程および導電性樹脂を溶融し口金から溶融シートとして非導電性シート上に押出し、ラミネーションする工程からなることを特徴とする導電性樹脂シートの製造方法、または、導電性樹脂を溶融し口金から押出することで導電性シートを製造する工程および非導電性樹脂を溶融し口金から溶融シートとして導電性シート上に押出し、ラミネーションする工程からなることを特徴とする導電性樹脂シートの製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0010】本発明における導電性樹脂シートは、体積固有抵抗が $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である非導電層の少なくとも片表面に、体積固有抵抗が $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である導電層を設けたものである。非導電層の体積固有抵抗が $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満である場合、これに添加する導電

性粒子のためにピンホールが発生し、さらに引っ張り特性などの機械特性が低下する。非導電層の体積固有抵抗は、実用上 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ まで十分である。非導電性層の体積固有抵抗を $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上とする方法であるが、通常の熱可塑性樹脂（例えば、ポリオレフィン）であれば、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積固有抵抗を有しているので、該層に添加する導電性粒子の量を調整することで自在に設定することができる。また、導電層の体積固有抵抗が $100 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合、導電性が不十分となり電池の集電体としての使用に不適である。電池電極材としては抵抗値は低いほど好ましく、特に $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満が、さらには $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満が好ましい。導電性樹脂シートとしては、水蒸気透過率が $50 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 未満であることが必要である。水蒸気透過率が $50 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上である場合、導電性シートに実質的にピンホールが形成されており、電池の集電体として用いたときに電解液の漏れや電極活性物質の漏れを招く。

【0011】導電性シートの水蒸気透過率を $50 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 未満とするには、シートのピンホールをなくすこと、シート厚みを厚くすることや水蒸気透過率の低い樹脂を使用するなどの方法で実施することができる。

【0012】導電層のみの導電性樹脂シートではピンホールが発生しやすく、水蒸気透過率が大きくなる。そこでピンホールが存在しない非導電層を積層することで上記した水蒸気透過率を得ることが出来る。さらに、非導電層は機械特性に劣る導電層を支持する役割もある。

【0013】本発明において、導電層は樹脂と導電性粒子から構成されることが好ましく、導電性粒子としては、カーボンブラック、金属、金属酸化物から選ぶことが好ましく、特に耐薬品性にも優れ、樹脂への分散性にも優れたカーボンブラックが好ましく用いられる。これら導電体としての導電性粒子の導電層への添加量は、10重量%以上であることが導電層の体積固有抵抗値を $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とする上で好ましく、より好ましくは30重量%以上である。導電性粒子の添加量は多いほどシートの導電性は向上するが、分散性などの点から60重量%以下が好ましい。

【0014】導電層および/または非導電層を構成する樹脂は、耐薬品性に優れたポリオレフィン樹脂を用いることが好ましく、特にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンプロピレン共重合体あるいはポリスチレンが好ましく用いられる。

【0015】導電層および非導電層を構成する樹脂は同種でも異種でもかまわないが、同種樹脂同士が層間接着性が良好なことから好ましい。

【0016】本発明の導電性樹脂シートの厚みには特に限定はないが、機械強度などの観点から $25 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらには $50 \mu\text{m}$ から1ミリの範

囲であることが好ましい。各層の厚み比率も特に限定はないが、導電層として $15 \mu\text{m}$ 以上、さらには $30 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。非導電層の場合、 $10 \mu\text{m}$ 以上であればよい。

【0017】導電層を構成する樹脂組成物は、カーボンブラックなどの導電体をポリエチレンなどの樹脂に溶融混練することで得ることができる。もちろん必要に応じてその他の添加物、例えば、ブロッキング防止剤、增量剤、安定剤、酸化防止剤、減粘・増粘剤およびその他樹脂を添加する事が出来る。溶融混練は、2軸混練機などの従来から公知の装置を用いることができる。また、非導電層においても導電層と同様に、必要に応じて各種の添加剤を添加することが出来る。

【0018】本発明の導電性樹脂シートの製造方法は、上記した導電体を含有する樹脂組成物を溶融押出機に供給して溶融し、口金から押し出すことでシート化する工程、さらに該シート上に非導電性樹脂組成物を押出機に供給して溶融し、口金から押し出すことでラミネーションする工程からなる。さらに、導電性の樹脂組成物と非導電性の樹脂組成物を入れ替えた工程、すなわち、非導電性の樹脂組成物を溶融押出機に供給して溶融し、口金から押し出すことでシート化する工程、さらに該シート上に導電体を含有する樹脂組成物を押出機に供給して溶融し、口金から押し出すことでラミネーションする工程からなる。樹脂組成物の溶融押し出しは、従来から公知の押出機を用いることができ、Tダイ口金などから溶融シートとして押し出す。溶融シートは、冷却体上に密着させることで冷却され、固化したシートとなる。冷却され固化したシート（冷却体）は、例えば、回転金属ドラムなどを用いることができ、該冷却体にエアーナイフなどの密着手段によって密着・冷却固化させる。さらに、導電層または非導電層となる樹脂組成物を第2の押出機で溶融押し出しし、溶融シートを第一の工程で得られたシート上に吐出することでラミネーションするのである。このような工程により、導電層/非導電層からなる導電性樹脂シートを得ることが出来る。なお、必要に応じて第3の押出機を使用すれば、シートの両表面を導電層としたシートを得ることが出来る。

【0019】このようにして得られた導電性樹脂シートには優れた導電性が発現するが、シート表面では、導電性粒子が樹脂によって包まれているために表面抵抗が大きくなる。そこで、表面に存在する樹脂を除去し、導電性粒子を露出させることが好ましい。シート表面の樹脂を除去し、導電性粒子を露出させる方法として、火炎処理やプラズマ処理を施すことが好ましい。火炎処理とは、可燃性気体をノズルから噴射して火炎を発生させ、この火炎によってシート表面の樹脂の一部を燃焼・酸化せせる処理をいう。また、プラズマ処理は、希ガスまたは大気中に高電圧を印可し、プラズマ化した気体によってシート表面の樹脂を処理する方法を指す。火炎処理、

プラズマ処理のいずれも従来から公知の装置によって行なうことができる。さらに、機械的な研磨処理によっても同様な効果を得ることができ、例えば、研磨剤を含有した回転ロールによってシート表面を研磨する方法を好ましく挙げることが出来る。

【0020】このようにして得られた導電性樹脂シートは、優れた導電性、耐薬品性および耐ピンホール性を有しており、電池の集電体として好ましく用いることが出来る。例えば、鉛蓄電池の場合、従来は正極・負極ともに集電体として鉛または鉛合金が使用されているが、これらの金属は密度が大きく、電池重量を増す原因の一つとなつておらず、重量あたりのエネルギー密度を低下させていた。そこで、鉛蓄電池では負極集電体として本発明の導電性樹脂シートを用いることにより、電池の重量エネルギー密度を向上させることができるのである。本発明の導電性樹脂シートは、熱を加えることで熱接着を行なうことも可能であり、本シートと正極集電体をスペーサーを介して接着させ、間に電解液を満たすことで電池セルを構成することもできる。

【0021】[物性の測定法] 次に、本発明で使用した測定法について述べる。

【0022】1. シートの体積固有抵抗

JIS-K7194法に則り、4探針法によって測定した。

【0023】2. 水蒸気透過率

JIS-K7129法に則り、Modern Controls Inc製PERMATRAN-W3/30により、 $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\%$ RHの条件で測定した。

【0024】

【実施例】実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

【0025】【実施例1】低密度ポリエチレンとして、住友化学工業(株)製スミカセンL430を60重量部、旭カーボン(株)製カーボンブラック旭#80を4

0重量部混合し、2軸混練機によって溶融混練し、導電性の樹脂組成物Aを得た。また、カーボンブラックを添加しないスミカセンL430をそのまま非導電性の樹脂Bとして用いた。非導電性の樹脂Bをシリンダー径90ミリの押し出し機に供給し、 280°C で溶融押し出し、幅400ミリのTダイから溶融シートとして金属ドラム上に押し出した。金属ドラムは、直径500ミリ、表面温度が 20°C であり、溶融シートはエアーナイフによって金属ドラムに密着させた。次に、シリンダー径が40ミリである第2の押し出し機に導電性の樹脂組成物Aを供給し、 320°C で溶融押し出し、幅400ミリのコーティング用Tダイから先に得た非導電性の樹脂Bからなるシート上に溶融シートを押し出した。溶融シートはチルロールによって冷却し、導電層が $15 \mu\text{m}$ 、非導電層が $40 \mu\text{m}$ である2層積層導電性樹脂シートを得た。得られた導電性樹脂シートの特性を表1に示す。水蒸気透過率が低いことがピンホールが存在しないことを示している。

【0026】【比較例1】導電性の樹脂組成物Aをシリンダー径90ミリの押し出し機に供給し、実施例1と同様にシートを得た。このようにして導電層のみからなる導電性樹脂シートを得た。特性を表1に示す。

【0027】【実施例2】カーボンブラック粒子を二酸化錫に変更した以外は、実施例1と同様にして導電性樹脂シートを得た。特性を表1に示す。

【0028】【実施例3】カーボンブラック粒子を金属銅粒子に変更した以外は、実施例1と同様にして導電性樹脂シートを得た。特性を表1に示す。

【0029】【実施例4】樹脂として(株)グランドポリマー製ポリプロピレン樹脂F769を用い、第2の押出機から押し出す温度を実施例1の 320°C から 300°C へ変更した以外は、実施例1と同様にしてシートを得た。特性を表1に示す。

【0030】

【表1】

表1

	導電性樹脂シート Ω・cm		水素発電率 A / (m · day)
	導電層	非導電層	
実施例1	0.5	10 ⁵ 以上	20
実施例2	50	10 ⁵ 以上	15
実施例3	0.1	10 ⁵ 以上	18
実施例4	1	10 ⁵ 以上	5
比較例1	0.5	なし	500

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、導電層および非導電層からなる導電性樹脂シートとすることで、ピンホール等の存在しない品質の良い導電性樹脂シートが得られる。

このような導電性樹脂シートは電池の集電体として好ましく用いることができ、電池の重量エネルギー密度を向上させることが出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 08 J 7/00	301	C 08 J 7/00	301 5G307
	306		306 5G323
C 08 K 3/04		C 08 K 3/04	5H017
3/08		3/08	
3/22		3/22	
C 08 L 23/04		C 08 L 23/04	
23/10		23/10	
23/16		23/16	
25/04		25/04	
H 01 B 5/14		H 01 B 5/14	Z
13/00	503	13/00	503Z
// B 29 K 23:00		B 29 K 23:00	
105:16		105:16	
105:22		105:22	
105:34		105:34	
B 29 L 7:00		B 29 L 7:00	
9:00		9:00	
31:00		31:00	

Fターム(参考) 4F071 AA15 AA15X AA18 AA20
AA20X AA76X AB03 AB06
AB18 AD02 AE15 AF02 AF37
AH15 BA01 BB06 BC01
4F073 AA04 AA21 BA07 BA08 BA19
BA49 BB01 BB09 CA01 GA03
4F100 AA37A AA37H AB00A AB00H
AB17A AB17H AK01A AK04A
AK04B AK06 AK07A AK07B
AK12A AK12B AK64A AK64B
BA02 CA23A CA23H EH23
EJ27 EJ52 EJ64 GB41 JD04B
JG01 JG01A JG04 JG04B
YY00A YY00B
4F207 AA03E AA04 AA11 AA13
AB13 AB16 AB18 AD05 AD08
AE03 AG01 AG03 AH33 AR20
KA01 KA17 KB13 KB26 KF01
KJ05 KL84 KW26 KW50
4J002 BB031 BB121 BB151 BC031
DA036 DA066 DE046 FA086
GQ02
5G307 GA02 GC02
5G323 AA01
5H017 BB01 BB03 BB06 BB11 CC01
DD06 EE01 EE06 EE07 HH00
HH01 HH10